

Stephan Hannappel, Frederike Balzer, Joost Groeneweg, Sebastian Zühlke und Dietrich Schulz

Vorkommen von Tierarzneimitteln im oberflächennahen Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte in Deutschland

Incidence of veterinary drugs in near-surface groundwater below sites with high livestock density in Germany

Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten F+E-Vorhabens (UBA 2014a) wurden in vier Bundesländern 48 Grundwassermessstellen zur Untersuchung des Belastungszustands des oberflächennahen Grundwassers durch Tierarzneimittel-Wirkstoffe ausgewählt. Die Auswahl der Standorte und Messstellen erfolgte als "worst-case"-Ansatz, d.h. an Standorten, die aufgrund ihrer Bodenverhältnisse und ihrer Nutzung eine Belastung des Grundwassers mit Tierarzneimittel-Rückständen erwarten lassen. An allen Messstellen wurden 2012 und 2013 jeweils mindestens zweimal Proben entnommen. Bei 39 Messstellen wurden keine Wirkstoffe gefunden. Bei sieben Messstellen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen konnten Sulfadimidin und Sulfadiazin in sehr niedrigen und bei zwei Messstellen Sulfamethoxazol in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Eintrag von Tierarzneimitteln in das oberflächennahe Grundwasser auch unter den betrachteten "worst-case-Bedingungen" nur sehr selten zu beobachten ist. Bei äußerst ungünstigen Standortbedingungen, insbesondere bei hohen Aufwandsmengen an Gülle sowie unter sorptionsschwachen, durchlässigen Böden, wurde der Eintrag an Sulfonamiden in sehr deutlicher Ausprägung hingegen wiederholt festgestellt.

Schlagerwörter: Antibiotika, Deutschland, Grundwasser, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Tierarzneimittel, Sulfadiazin, Sulfadimidin, Sulfamethoxazol, Sulfonamide

Within the scope of a research project supported by the German Federal Environment Agency, 48 groundwater sampling wells were selected in four German federal states to investigate pollution by veterinary drugs in near-surface groundwater. The wells were selected by means of a "worst case"-approach. That means wells were chosen in areas with higher than average livestock farming, shallow groundwater with rapid renewal times and soil conditions favouring the transport of veterinary drugs. At least two samples were taken from each of these wells in 2012 and 2013. In 39 wells, no active substance was found. In seven groundwater sampling points in Lower Saxony and North Rhine-Westphalia, low concentrations of sulfadimidine and sulfadiazine were detected, whereas very high concentrations of sulfamethoxazole were found in two sampling points. The results show that an input of veterinary drugs into the near-surface groundwater is very rare in Germany even under worst-case conditions. However, under highly unfavourable site conditions, e.g. high livestock density, extensive liquid manuring combined with permeable soils and poor sorption capacities, sulfonamides were repeatedly found in groundwater in high concentrations.

Keywords: Antibiotics, Germany, groundwater, Lower Saxony, North Rhine-Westphalia, sulfadiazine, sulfadimidine, sulfamethoxazole, sulfonamides, veterinary medicines

1 Einleitung

Seit vielen Jahren ist bekannt, dass inzwischen auch Arzneimittel häufig in der Umwelt anzutreffen sind (KÜMMERER 2004). Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere Humanarzneimittel in den Oberflächengewässern weit verbreitet sind (BLAIR et al. 2013, BU et al. 2013, HIRSCH et al. 1999). Über das Auftreten von Arzneimitteln im Grundwasser ist national und international hingegen noch relativ wenig bekannt. Zudem hat sich bei den bisher durchgeführten Untersuchungsprogrammen gezeigt, dass Arzneimittel im Grundwasser eher selten anzutreffen sind (BARTELT-HUNT et al. 2011, BLAC 2003, HAMSCHE et al. 2004, HAMSCHE et al. 2005, HAMSCHE & MOHRING 2012, HANKE et al. 2007, HEBERER et al. 2001, HEMBROCK-HEGER et al. 2011, HÖPER et al. 2002, KREUZIG et al. 2007, LANUV 2007, LOOS et al. 2010, WEIß et al. 2006). Einige der Funde waren auf Uferfiltrat beschränkt, also auf Grundwasser, das in enger Wechselwirkung mit Oberflächengewässern steht. Zu vermuten ist hier, dass der Eintrag der nachgewiesenen Arzneimittel über das Oberflächenwasser erfolgte. Dorthin gelangen Arzneimittel in großem Umfang über das gereinigte Abwasser aus Kläranlagenabläufen (MÜLLER et al. 2010).

Im Rahmen der vorliegenden Studie (UBA 2014a) sollte jedoch geklärt werden, ob bzw. in welchem Umfang das Grundwasser durch Arzneimiteleinträge aus anderen Quellen belastet werden kann. In einer vom LANUV durchgeführten Studie (HEMBROCK-HEGER et al. 2011, LANUV 2007) konnte ein Eintragspotenzial für diverse veterinärmedizinisch eingesetzte Antibiotika durch Gülleausbringung in Böden sowie unter worst-case Bedingungen vereinzelt auch in das Grundwasser nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse waren Arzneimittel, die in der Intensivtierhaltung regelmäßig und in großem Umfang eingesetzt werden. Im Jahr 2012 wurden nach Angaben des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL 2013) rund 1.619 Tonnen Antibiotika von pharmazeutischen Unternehmen und Arzneimittelgroßhändlern an Tierärzte abgegeben. Gegenüber der Verbrauchsmenge in der Humanmedizin – jährlich rund 630 Tonnen (UBA 2014b) – entspricht dies etwa der zwei- bis dreifachen Menge.

Abbildung 1 zeigt die räumliche Verteilung der Viehbesatzdichte (Abb. 1, links) und der abgegebenen – nicht der eingesetzten – Mengen an Tierarzneimitteln (Abb. 1, rechts). Diese korrespondiert mit der Intensität der Tierhaltung in Deutschland. Der

Schwerpunkt liegt in den nordwestdeutschen Intensivtierhaltungsregionen, in denen die regionalen Viehbesatzdichten deutlich über dem bundesdeutschen Mittel von einer GVE (Großvieheinheit) pro Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche liegen und die daher als Zielregion für die Untersuchung vorrangig von Bedeutung waren.

Neben den Haltungsbedingungen (ganzjährige Stallhaltung, große Bestände, wenig Fläche je Einzeltier) führt auch die heutige Art der Tierhaltung mit der Trennung von Aufzucht und Mast, häufigem Ortswechsel und damit verbundener Neuzusammensetzung der Tiergruppen zu einem verstärkten Stress der Tiere. Eine erhöhte Infektionsanfälligkeit und ggf. steigende Erkrankungsraten können die Folge sein. Um die Ausbreitung von Infektionen innerhalb großer Tierbestände zu begrenzen bzw. zu verhindern, erfolgt häufig eine Behandlung des gesamten Bestandes. Mittel der Wahl sind Antibiotika, die das Wachstum von Bakterien hemmen (bakteriostatische Wirkung) oder diese abtöten (bakterizide Wirkung). Weit verbreitet sind Chemotherapeutika, d.h. synthetisch hergestellte Verbindungen (sog. Antiinfektiva) mit vergleichbarer Wirkung wie Antibiotika, zu denen unter anderem die Sulfonamide gehören.

Die Zulassung und das Inverkehrbringen von Arzneimitteln für die Anwendung an Mensch und Tier werden durch das Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz, AMG) geregelt. Auf europäischer Ebene finden sich die aktuell gültigen arzneimittelrechtlichen Regelungen zum einen in der Verordnung (EG) Nr. 726/2004, die die Gemeinschaftsverfahren für die Genehmigung und Überwachung von Human- und Tierarzneimitteln fest schreibt. Zum anderen greift für Tierarzneimittel die Richtlinie 2001/82/EG, geändert durch die Richtlinie 2004/28/EG und für Humanarzneimittel die Richtlinie 2001/83/EG, geändert durch die Richtlinie 2004/27/EG. Zweck dieser gesetzlichen Regelungen ist es, für Qualität, Wirksamkeit und Unbedenklichkeit der vermarkteten Arzneimittel zu sorgen.

Entsprechend des AMG ist bereits seit 1998 im Rahmen der Zulassung von neuen Tier- und Humanarzneimitteln eine Umweltrisikobewertung erforderlich. Werden Umweltrisiken erkannt, so kann die Zulassung mit Auflagen zum Schutz der Umwelt verbunden werden. Dabei entscheiden die für die Zulassung von Tier- und Humanarzneimitteln zuständigen Behörden BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) bzw. BfArM (Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte) jeweils im

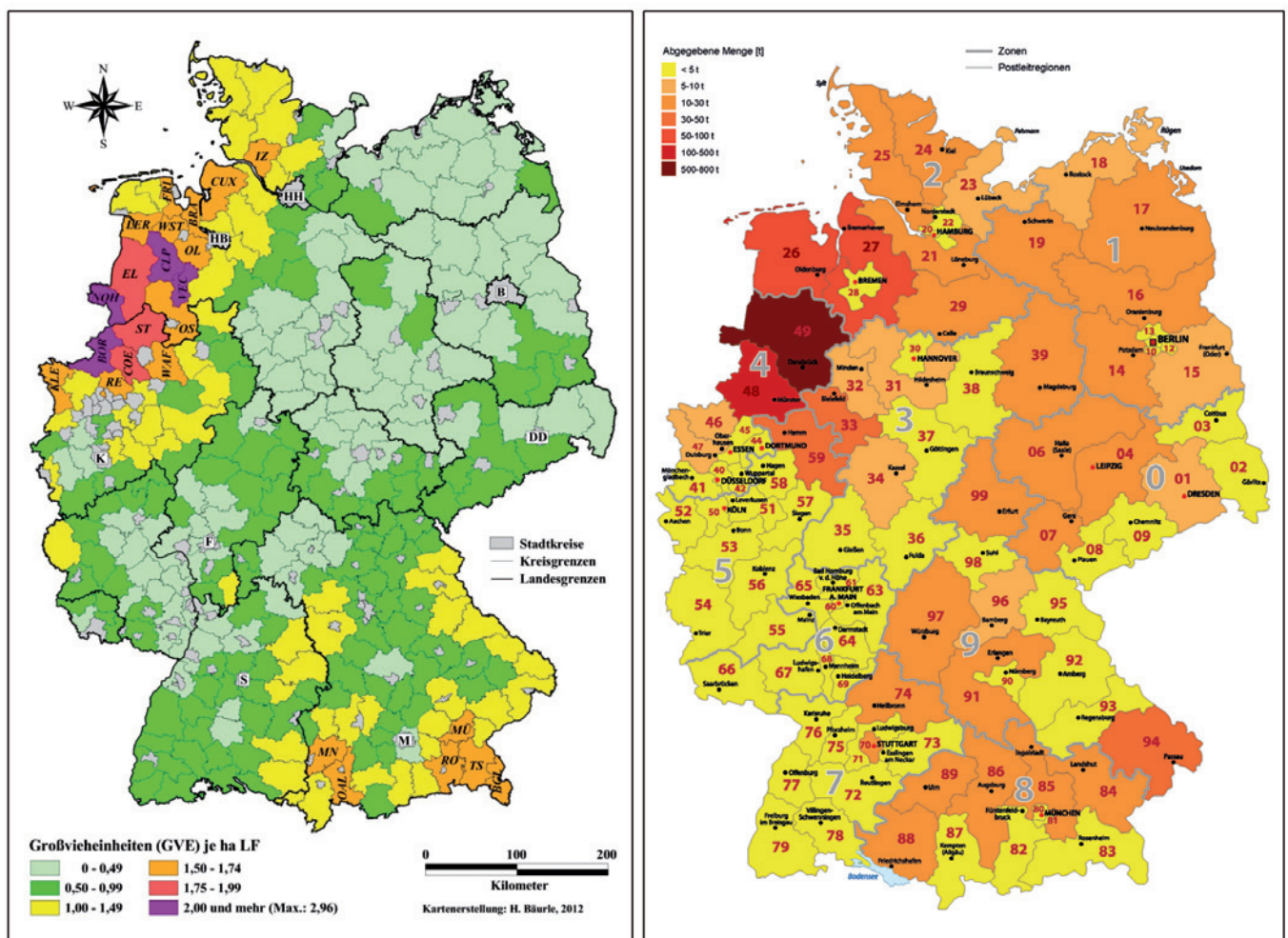


Abbildung 1

Viehbesatzdichte in Deutschland auf Landkreisebene (links, BÄURLE & TAMASY 2012, Anm.: die Abkürzungen in Niedersachsen kennzeichnen Landkreise mit besonders hoher Viehbesatzdichte) und Abgabemengen von Tierarzneimitteln auf der Ebene der ersten Postleitzahl-Ziffern (BVL 2013, rechts) *Livestock density in Germany according to administrative districts (left, BÄURLE & TAMASY 2012, NB: abbreviations in Lower Saxony earmark admin. districts with outstandingly high livestock density) and medication quantities of veterinary drugs listed according to first postal code number (BVL 2013, right)*

Einvernehmen mit dem Umweltbundesamt. Die Anforderungen an die Umweltrisikobewertung von Arzneimitteln sind seit 2005 (Tierarzneimittel) bzw. 2006 (Humanarzneimittel) in Leitfäden der Europäischen Arzneimittelagentur (EMA) festgelegt.

Für sogenannte „Altarzneimittel“, die bereits vor Einführung der Umweltrisikobewertung bzw. vor in Kraft treten der Leitfäden der EMA zugelassen waren, muss nachträglich keine Umweltrisikobewertung durchgeführt werden. Für viele der seit Jahrzehnten vermarkteten „Altarzneimittel“ liegen daher kaum Informationen zum Verhalten und zu möglichen Wirkungen in der Umwelt vor. Zahlreiche der eingesetzten Tierarzneimittel, aber auch viele Humanarzneimittel gehören zu diesen „Altarzneimitteln.“ Daher sind mögliche Auswirkungen auf die Umwelt durch die Anwendung dieser Arzneimittel bis heute nicht hinreichend bekannt. Um diese Lücke zu schließen, fordert das Umweltbundesamt seit Jahren ein „Altstoffprogramm“ für Tier- und Human-Arzneimittelwirkstoffe.

Arzneimiteleinträge in die Umwelt sollten auch vor dem Hintergrund möglicher Resistenzbildungen vermieden werden. Denn durch einen wiederholten Antibiotikaeinsatz steigt die Gefahr, dass sich resistente Keime entwickeln, die nicht mehr mit den herkömmlichen Antibiotika behandelt werden können. Insbesondere Reserveantibiotika sollten daher der Humanmedizin vorbehalten sein, ihr steigender Einsatz in der Intensivtierhaltung wird äußerst kritisch bewertet (BVL 2013). Der intensive Einsatz von Antibiotika in der Tiermedizin kann zur Bildung von multiresistenten Erregern beitragen. Diese können nicht nur über belastetes Fleisch, Stallstäube oder durch direkten Kontakt übertragen werden. Ihr Eintrag in die Umwelt, z.B. in Böden oder das Grundwasser, kann zudem die Entstehung von Antibiotika resistenten Mikroorganismen in der Umwelt begünstigen (JECHALKE et al. 2013).

Abbildung 2 zeigt die Eintragspfade von Arzneimitteln und deren Rückstände in verschiedene Umweltkompartimente.

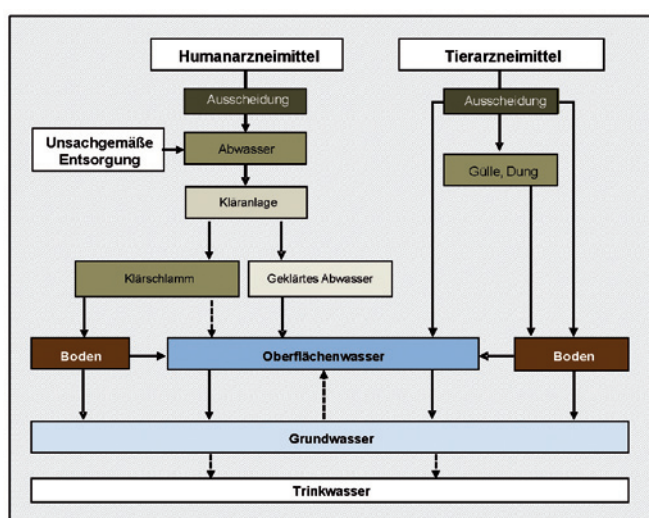


Abbildung 2
Schematische Darstellung der Einträge von Arzneimitteln und deren Rückstände in ober- und unterirdische Umweltkompartimente (UBA 2014b)
Scheme of veterinary drugs and their residues in over- and underground environmental compartments (UBA 2014b)

Der Eintrag von Humanarzneimitteln in die Umwelt wird bereits seit den 1990er Jahren in zahlreichen Studien untersucht (HEBERER et al. 2004, HEBERER et al. 2008, HIRSCH et al. 1999, KERN 2011, KÜMMERER 2004, MASSMANN et al. 2009, ZIPPEL et al. 2010). Zum Verbleib und zum Gefährdungspotenzial von Tierarzneimitteln ist bisher wesentlich weniger bekannt (BOXALL et al. 2004, HAMSCHER et al. 2004, KAY et al. 2004, SATTELBERGER et al. 2005, WEISS et al. 2007).

Die Ergebnisse einer vom LANUV NRW durchgeführten Literaturstudie zeigten (LANUV 2007), dass nahezu alle in der Veterinärmedizin eingesetzten Antibiotika und Antiparasitika als umweltrelevant bewertet werden. Die Studie kommt zu dem Schluss, dass es aufgrund der schlechten Datenlage generell weiterer Untersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in den Umweltkompartimenten (insbesondere Grund- und Oberflächenwässer, Böden und Bodenwässer), zum Umweltverhalten (Abbau in Wirtschaftsdüngern, Böden und Wasser; Verlagerungsverhalten etc.) und zu den Umweltwirkungen (Auswirkungen auf Algen, Wirbellose und Wirbeltiere) bedarf.

Die an Nutztiere verabreichten Arzneimittel verbleiben nur zu einem geringen Anteil im Organismus. Ein hoher Anteil wird unverändert oder metabolisiert (verstoffwechselt) wieder ausgeschieden und gelangt weiterhin wirksam in die Umwelt. In der Umwelt werden diese Rückstände dann weiter ab- und umgebaut. In einer 2009 durchgeführten Überblicksuntersuchung in Nordrhein-Westfalen wurden 34 Gülle- und 35 Gärrestproben auf Rückstände der mengenmäßig am häufigsten eingesetzten Antibiotika untersucht (RATSAK et al. 2013). Die Proben stammten aus Gülle- und Gärrestlagern landwirtschaftlicher Betriebe und Biogasanlagen. Sie wurden auf verschiedene Einzelsubstanzen der Stoffgruppen Tetracycline, Sulfonamide und Fluorchinolone untersucht. Dabei waren in 71 % aller untersuchten Proben Antibiotikarückstände nachweisbar (Gärrestproben 80 %, Gülleproben 62 %). Das nachgewiesene Stoffspektrum und die Höhe der Stoffkonzentrationen in den Gülleproben unterscheiden sich. Tendenziell waren die Schweine- und Geflügelgülle stärker belastet als die Rindergülle.

Wirtschaftsdünger werden nach unterschiedlicher Lagerungsdauer (zunehmend nach alkalischer Gärung in Biogasanlagen) auf Äckern und Wiesen ausgefahren. Während der Lagerung kann bereits ein Um- oder Abbau der Arzneimittel erfolgen. Durch Ausschwemmung können Arzneimittelrückstände während und nach der Ausbringung der Gülle unmittelbar in oberirdische Gewässer eingetragen werden. Möglich ist auch ein indirekter Eintrag durch Infiltration mit dem Sickerwasser bzw. durch Drainage in die Gewässer. Falls die Arzneimittelrückstände nicht vorher biologisch abgebaut wurden, ist der Eintrag in das Grundwasser über zwei Wege möglich: einerseits über den Matrixfluss und andererseits über den Makroporenfluss. Für den Matrixfluss sind die Sorptionseigenschaften von großer Bedeutung. Zur näheren Charakterisierung von Substanzen in Hinblick auf ihre Mobilität im Untergrund kann der Sorptionskoeffizient (K_d) herangezogen werden. Er beschreibt das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes im Boden zu seiner Konzentration im Wasser. Der Sorptionskoeffizient gibt somit einen Anhaltspunkt dafür, wie stark ein Stoff durch Anlagerung an die Feststoffmatrix im Untergrund zurückgehalten bzw. wie stark er in seiner Ausbreitung verzögert werden kann. Entsprechend werden Arzneimittelwirkstoffe mit niedrigen K_d -Werten (z.B. Sulfonamide) häufiger im Grundwasser

gefunden als Substanzen mit höheren K_d -Werten wie z.B. Tetrazykline.

Ein großer Teil des Niederschlagswassers wird durch Grobporen an der Bodenmatrix vorbei rasch in den Unterboden abgeleitet. Makroporen entstehen durch biogene Aktivität (Maulwürfe, Mäuse, Regenwürmer, Pflanzenwurzeln), durch die Quellschrumpf-Dynamik austrocknender tonhaltiger Böden oder durch Verwitterungsprozesse. An den meisten Standorten werden über 60 % der Stofffrachten auf diesen sog. „präferenziellen Fließwegen“ bewegt. Sie sind eine wichtige Einflussgröße für die Auswaschung von Nährstoffen, Pestiziden und Mikroorganismen in das oberflächennahe Grundwasser, insbesondere bei stark sorbierenden Substanzen (LFU 2008).

Nach der Bodenpassage können die Tierarzneimittel in das oberflächennahe Grundwasser und damit ggf. auch in das für die Trinkwasserversorgung genutzte Rohwasser gelangen (Abb. 2). Ein Grenzwert für Arzneimittelwirkstoffe existiert in der deutschen Grund- und Trinkwasserverordnung bislang nicht.

Ziel der Untersuchungen (UBA 2014a) war es daher, anhand eines „worst case“-Ansatzes (s. Kap. 2) zu untersuchen, ob und wie sich bei ungünstigen Standortbedingungen der Eintrag ausgewählter Tierarzneimittel in das oberflächennahe Grundwasser bemerkbar macht.

2 Methodisches Vorgehen

Standortwahl

Entsprechend dieses Ansatzes und den bekannten Ergebnissen der Studie in Nordrhein-Westfalen (HEMBROCK-HEGER et al. 2011) sollte die Untersuchung des Grundwassers primär in den Intensivtierhaltungsregionen Nordwestdeutschlands erfolgen. Abbildung 3 zeigt die räumliche Konzentration der Nutztierhaltung in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen. In diesen Regionen werden auf Landkreis- und Gemeindeebene teilweise dreimal so viele Tiere pro Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche gehalten wie im Bundesdurchschnitt (1 GVE/ha). Es kann daher sowohl von einem hohen Medikamenteneinsatz (Abb. 1, links) als auch von einer intensiven Gülleausbringung ausgegangen werden.

Die Auswahl der zu untersuchenden Messstellen erfolgte als „worst-case“-Ansatz. Ein Eintrag von Tierarzneimitteln in das Grundwasser wurde bei Vorliegen folgender Kriterien und Standortfaktoren als besonders wahrscheinlich angenommen:

- sehr hohe gemeindebezogene mittlere Viehbesatzdichte ($> 1,75$ Großvieheinheiten/ha landwirtschaftlicher Nutzfläche) und daraus resultierende intensive Gülleaufbringung,
- primär sandiger und in geologischen Schichtenverzeichnissen dokumentierter Aufbau der Versickerungszone mit geringen summarischen Feldkapazitäten der gesamten ungesättigten Zone des Untergrundes oberhalb des Grundwassers,
- dadurch bedingte geringe natürliche Schutzfunktion der Überdeckung des oberflächennahen Grundwassers im ersten Grundwasserstockwerk,
- geringe Flurabstände des Grundwassers (< 5 Meter) sowie daraus resultierend geringe Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone (durchschnittlich liegen die Verweilzeiten bei 32 Monaten Sickerpassage von der Erd- bis zur Grundwasseroberfläche),
- oberflächennaher Filterausbau der Messstellen möglichst nahe unterhalb der Grundwasseroberfläche (wenige Meter),
- sehr hohe Stickstoffgehalte im Grundwasser (Nitrat- und/oder Ammonium) oberhalb der EU-Schwellenwerte (Nitrat 50 mg/L, Ammonium 0,5 mg/L nach Wasserrahmen- und Grundwasser-Richtlinie).

Großvieheinheiten je landwirtschaftlicher Nutzfläche in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen auf der Ebene der Landkreise (Datenbasis: Tierzählung 2010)

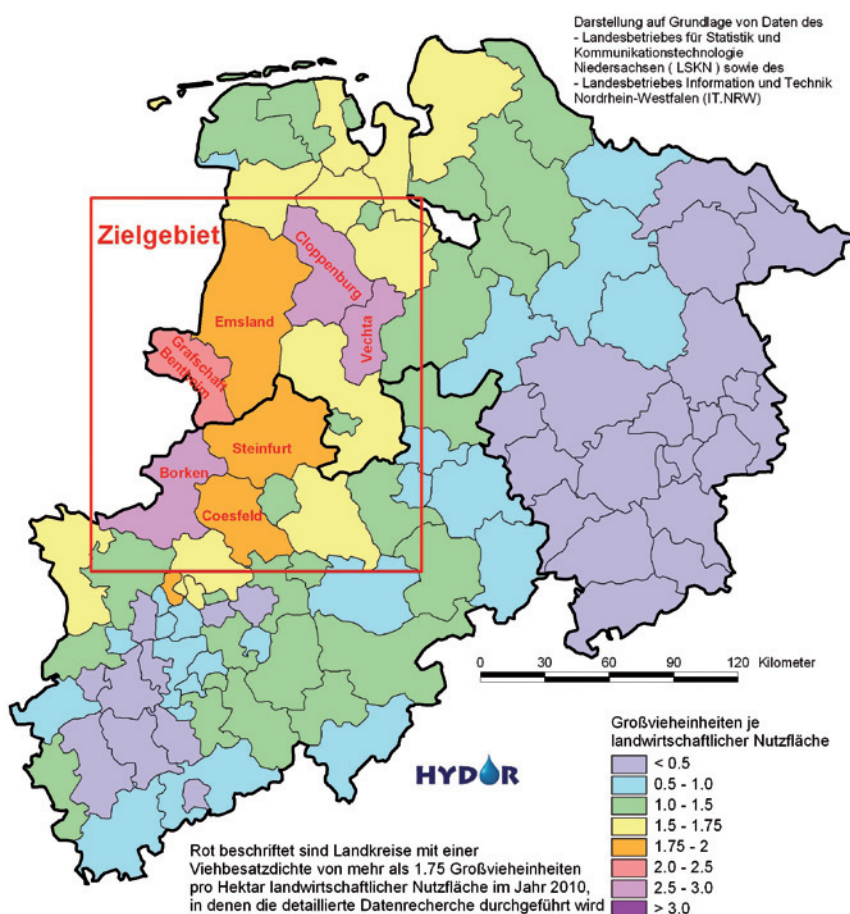


Abbildung 3

Zielgebiet und Intensität der Viehbesatzdichte (angegeben als Großvieheinheit (GVE/ha) je Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche) auf Landkreisebene in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen
Target area and intensity of livestock density (specified as heavy livestock unit (GVE/ha) per hectare agricultural area) at admin. district level in North Rhine-Westphalia and Lower Saxony

Abbildung 4 zeigt eine Übersichtskarte vorausgewählter Messstellen. Die Auswahl erfolgte in einem zweistufigen Verfahren. Von den insgesamt 111 grundsätzlich geeigneten Grundwassermessstellen wurden in einem weiteren Schritt 40 für die Beprobung ausgewählt.

Im Projektverlauf wurde die Kulisse der Untersuchungsgebiete um ausgewählte Standorte in Bayern (sechs Quelfassungen) und Sachsen (zwei Grundwasser-Messstellen) erweitert. Somit wurden auch Standorte im Festgesteins-Grundwasserleiter und mit anderen Eigenschaften des Untergrundes (Kluft-Grundwasserleiter) in die Untersuchung einbezogen.

Ausweisung unterirdischer Zustromgebiete

Um möglichst präzise Informationen zur Art der Flächennutzung und der Gülleausbringung im hydraulischen Anstromgebiet der Messstellen zu erhalten, wurden Flächen mittels eines Geografischen Informationssystems ausgewiesen, die als „Zustromgebiete“ interpretiert werden können. Als Datengrundlage wurden die Isolinien der Grundwasseroberfläche des oberen Grundwasserleiters verwendet (Abb. 5).

Der blaue Pfeil zeigt die Fließrichtung des Grundwassers. Die rote Fläche liegt im Anstrom der Messstelle, von wo die mit dem Sickerwasser verfrachteten Gülleinhaltsstoffe zu den Messstellen und damit zu den Probenahmehorizonten fließen. Für die Zustromgebiete wurden von den zuständigen Institutionen (Landwirtschaftskammer und Wasserwirtschaftsamt) Informationen zur tatsächlichen Gülleausbringung in den letzten drei Jahren übermittelt, die für die Interpretation der laboranalytischen Befunde genutzt werden konnten.

Auswahl der Wirkstoffe

Neben der Auswahl der Untersuchungsstandorte und Messstellen stand die Auswahl der zu untersuchenden Wirkstoffe im Mittelpunkt einer zu Beginn durchgeführten national und international ausgerichteten Literaturrecherche. Ziel war es, aus dem großen Spektrum von Tierarzneimitteln diejenigen Substanzen für die Analytik auszuwählen, die für einen Eintrag in das Grundwasser relevant sind. Die Recherche war auf folgende Schwerpunkte gerichtet:

- Angaben zu Art und Menge der in Deutschland – und hier vor allem in den Regionen mit hoher Viehbesatzdichte in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen eingesetzten Tierarzneimittel;
- Darstellung der Eintragswege und -ursachen sowie der substanzspezifischen Besonderheiten (Abbau, Sorption, Mobilität), die für den Eintrag in das Grundwasser relevant sind;

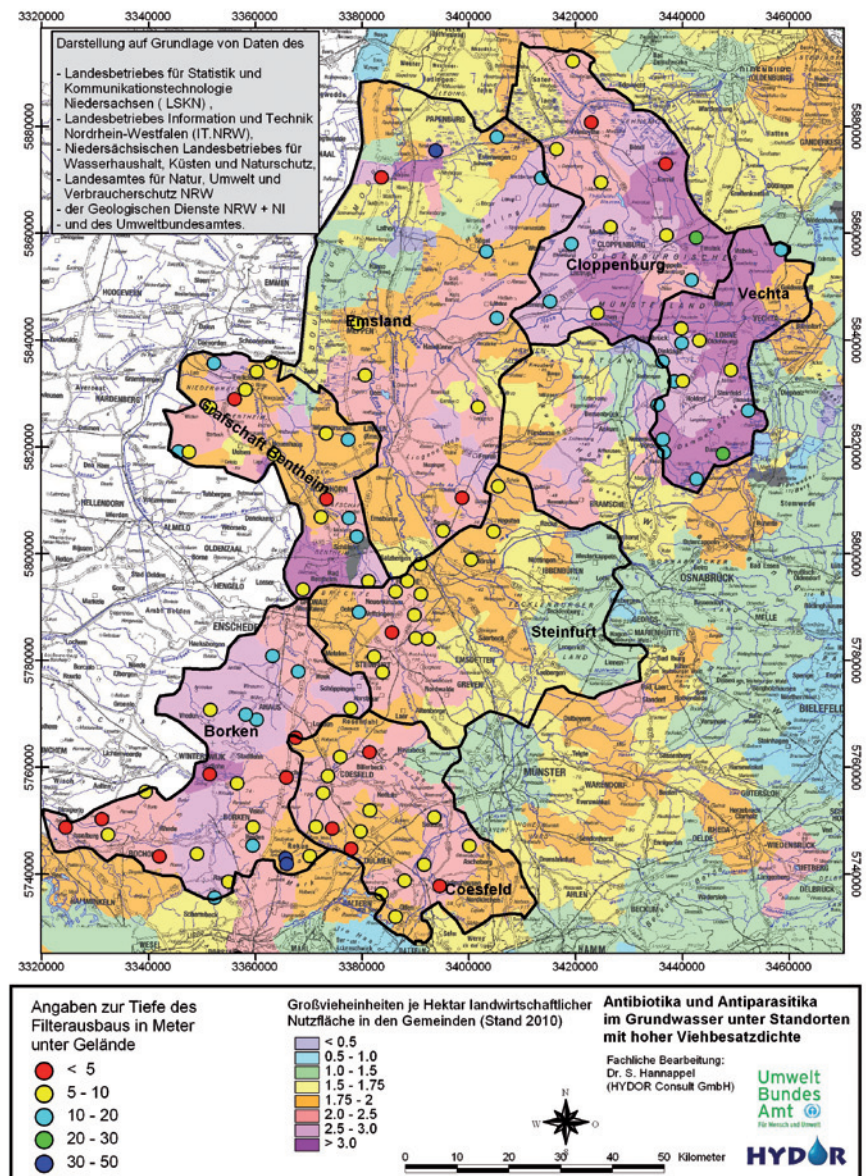


Abbildung 4

Lage der 111 vorab ausgewählten Grundwassermessstellen in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen

Location of the 111 preselected groundwater sampling sites in North Rhine-Westphalia (NRW) and Lower Saxony

- Dokumentation bereits vorhandener Forschungstätigkeiten zur Antibiotika- und Antiparasitikabelastung des Grundwassers;
- Methoden der laborchemischen Analytik inkl. Festlegung von Qualitätskriterien (z.B. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen).

Die Auswertung der Ergebnisse der in Europa und in den ausgewählten Untersuchungsgebieten eingesetzten Wirkstoffe zeigt, dass in der Intensivtierhaltung ein breites Wirkungsspektrum eingesetzt wird. Die wichtigsten Wirkstoffgruppen Makrolide, Tetracykline, β -Lactame und Sulfonamide kommen in allen Tiergruppen und Ländern zur Anwendung. Es ist nicht möglich, einen Wirkstoff klar und ausschließlich einer Tierart zuzurechnen. Eine Studie aus Nordrhein-Westfalen (LANUV 2011) zeigt, dass in der Hähnchenmast die Wirkstoffkombinationen Sulfamethoxazol/

**Abbildung 5**

Lage und Zustromgebiet einer ausgewählten Messstelle im Landkreis Steinfurt (NRW)

Location and inlet area of a selected sampling point in the Steinfurt admin. district (NRW)

Trimethoprim und Lincomycin/ Spectinomycin am häufigsten eingesetzt wurden. Sulfamethoxazol galt bisher primär als Humanarzneimittel und konnte bereits mehrfach im Grundwasser nachgewiesen werden (HANKE et al. 2007, HEBERER et al. 2008, LOOS et al. 2010). Es wird jedoch auch bei Schweinen und Hühnern angewendet (UBA 2014a).

Für die Beurteilung des Gefährdungspotenzials von Tierarzneimitteln für das oberflächennahe Grundwasser sind deren physikochemische Stoffeigenschaften von Bedeutung.

Daher wurden Literaturangaben über Löslichkeit, Abbaubarkeit, Abbaugeschwindigkeit unter aeroben und anaeroben Bedingungen sowie die Sorptionseigenschaften der Substanzen und Transformationsprodukte ausgewertet (UBA 2014a). Ferner sind dokumentierte Funde von Tierarzneimitteln im Grundwasser ein Indiz für deren Verlagerungsrelevanz. Die Literaturstudie zielte daher darauf ab, diejenigen Stoffe zu identifizieren, die bereits im Grundwasser nachgewiesen wurden und somit für die vorliegende Untersuchung prinzipiell relevant sein könnten.

Eine Zusammenfassung der nach diesem Vorgehen ausgewählten Wirkstoffgruppen und ihrer wichtigsten Eigenschaften zeigt Tabelle 1.

Um die Sicherheit der Angaben zum Einsatz von Wirkstoffen zu erhöhen, wurden die Veterinärämter der Landkreise kontaktiert und um Informationen zum gebietsspezifischen Einsatz der Wirkstoffe gebeten. Hierdurch konnte der Informationsstand optimiert werden (Tab. 2).

Im Ergebnis der Literaturstudie wurden insgesamt 23 Einzelwirkstoffe für die Analytik ausgewählt (s. Tab. 2). Antiparasitika wurden aufgrund fehlender Angaben zur Einsatzmenge, ihrer Stoffeigenschaften und nur zwei Literaturbefunden – STUART et al. (2011) haben in der Nähe von Schafsbädern gemessen, KROGH et al. (2012) fanden Toltrazuril und 2 Metabolite in maximalen Konzentrationen von 2,6 ng/L – über das Vorkommen von Antiparasitika im oberflächennahen Grundwasser nicht ausgewählt. Da viele Wirkstoffe sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin eingesetzt werden, wurde Carbamazepin – ein Antiepileptikum, das ausschließlich in der Humanmedizin eingesetzt wird – und das beim Transfer durch den Boden in das Grundwasser Tracer-Eigenschaften aufweist, mit analysiert. Somit sollten Informationen zum ggf. gleichzeitigen Eintrag von Humanarzneimitteln gewonnen werden.

Probenahme

Von August 2012 bis September 2013 wurden jeweils 20 Grundwassermessstellen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen, sechs Quelfassungen in Bayern und zwei Messstellen in Sachsen beprobt. 39 der 48 Standorte repräsentieren unverfestigte Lockergesteins- und neun Standorte Festgesteinsgrundwasserleiter.

Den 48 Messstellen wurden 2012 und 2013 mindestens je zweimal Proben entnommen. Die Probenentnahme wurde im Rahmen des routinemäßigen behördlichen Grundwasser-Monitorings realisiert. Sie war also in die Messkampagnen der Landesbehörden integriert. Insgesamt liegen pro Probe jeweils 64 Einzelwerte der chemischen Laboranalytik zzgl. der Daten der Probenahme vor Ort vor.

Die insgesamt 100 Grundwasserproben repräsentieren relativ junges, neu gebildetes Grundwasser mit einer für die Standortverhältnisse typischen Gesamtmineralisierung. Die für den Abbau und / oder die Metabolisierung zur Verfügung stehende Zeit kann als kurz bewertet werden. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Tierarzneimittel im Grundwasser ist damit vergleichsweise hoch. Dies entspricht dem o.g. "worst case"-Ansatz der Standort- und Messstellenauswahl.

Tabelle 1

Ausgewählte Wirkstoffgruppen von Tierarzneimitteln für die Grundwasserbeprobung

Selected active ingredients of veterinary drugs for groundwater sampling

Wirkstoffgruppe	Wirkstoffe und Stoffeigenschaften
Sulfonamide	Alle in der Tierhaltung eingesetzten Sulfonamide und Trimethoprim zeigen eine hohe Mobilität
Tetrazykline	Oxytetrazyklin, Tetrazyklin und Chlortetrazyklin: aufgrund der Stoffeigenschaften unwahrscheinlich, aber weltweit dokumentierte Befunde im Grundwasser
Fluorchinolone	Enrofloxacin: aufgrund der Stoffeigenschaften unwahrscheinlich, aber Befunde im Grundwasser
Makrolide	Erythromycin, Tilmicosin und Tulathromycin: soweit bekannt mäßig mobil und im Grundwasser nachgewiesen
Lincosamide	Lincomycin: hohe Einsatzmengen und im Grundwasser nachgewiesen

Tabelle 2

Informationen zum Einsatz der ausgewählten 23 Substanzen für die Grundwasseranalytik als Ergebnis einer Anfrage bei den Veterinärämtern der Landkreise (LK) und den Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) des INFU-Labors (LAVES NI: Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, LANUV NW: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen)

Information for using the 23 selected substances of groundwater analytics as a result of an enquiry directed to the veterinary offices of the admin. districts (LK) as well as the detection (NWG) and quantification (BG) limits of the INFU laboratory (LAVES NI: Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, LANUV NW: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen)

Einzelwirkstoffe*	LAVES NI (2011)	LANUV NW (2011)**	LK Borken	LK Coesfeld	LK Steinfurt	LK Vechta	NWG ng/L	BG ng/L
Sulfaethoxypyridazin	nein	nein	nein	nein	nein	nein	2	6
4-OH-Sulfadiazin***	nein	nein	nein	nein	nein	nein	5	16
Sulfadiazin	ja	nein	ja	ja	nein	nein	2	4
Sulfathiazol	nein	nein	nein	nein	nein	nein	2	6
Trimethoprim	ja	ja	ja	ja	ja	ja	2	6
Sulfadimidin	ja	nein	ja	ja	ja	nein	1	3
Sulfadoxin	ja	nein	ja	ja	ja	nein	2	6
Sulfamethoxypyridazin	nein	nein	ja	ja	nein	nein	2	6
N-Ac-Sulfadiazin	nein	nein	nein	nein	ja	nein	2	6
Sulfachloropyridazin	nein	nein	nein	nein	ja	nein	6	18
Sulfamethoxazol	ja	ja	ja	ja	ja	ja	4	10
Sulfadimethoxin	ja	nein	ja	ja	nein	nein	2	6
Tetrazyklin	ja	nein	ja	ja	ja	ja	6	18
4-epi-Tetrazyklin***	nein	nein	nein	nein	nein	nein	6	18
Oxytetrazyklin	ja	nein	ja	ja	ja	ja	12	30
4-epi-Oxytetrazyklin	nein	nein	nein	nein	nein	nein	12	30
Chlortetrazyklin	ja	nein	ja	ja	ja	ja	15	50
4-epi-Chlortetrazyklin	nein	nein	nein	nein	nein	nein	15	50
Enrofloxacin	ja	ja	ja	ja	ja	ja	3	12
Lincomycin	ja	ja	ja	ja	ja	ja	2	6
Tilmicosin	ja	nein	ja	ja	ja	nein	3	10
Tulathromycin	ja	nein	ja	ja	ja	ja	3	10
Erythromycin	ja	nein	ja	ja	ja	nein	2	6

*: die Liste der Einzelwirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonamide und Tetrazykline beinhaltet jeweils alle vom INFU-Labor mit einer Methode messbaren Substanzen und umfasst daher z.T. auch bisher nicht im Grundwasser nachgewiesene Stoffe

** : Angaben nur bezogen auf Hähnchenhaltung

***: bei diesen Stoffen handelt es sich um Metabolite bzw. Transformationsprodukte

In Nordrhein-Westfalen wurden bereits 2008 und 2009 Untersuchungen auf Rückstände von Tierarzneimitteln im oberflächennahen Grundwasser durchgeführt (HEMBROCK-HEGER et al. 2011). Das Grundwasser einer Messstelle im Kreis Borken zeigte bereits damals wiederholt hohe Konzentrationen von Sulfamethoxazol (SMX). Diese Messstelle wurde daher im vorliegenden Projekt erneut mehrfach beprobt. Über 15 Monate (August 2012 bis Oktober 2013) wurden fünf Proben entnommen. Damit sollten hier mögliche saisonale Varianzen des hohen Tierarzneimittel-Eintrags in das Grundwasser untersucht werden.

Analytik

Es wurden insgesamt drei Multimethoden (Sulfonamide, Tetracycline, Makrolide und sonstige) basierend auf Festphasenextraktion (SPE, solid phase extraction) sowie der Kopplung von Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie zur Bestimmung der Tierarzneimittelrückstände im Grundwasser angewandt. Die Extraktion der Zielverbindungen erfolgte aus den homogenisierten Wasserproben. Vor der Extraktion wurde dem genau abgemessenen Probevolumen das Gemisch der internen Standardverbindungen zugesetzt, welche idealerweise deuteriert oder ¹³C-markiert vorliegen. Bei der Extraktion mittels Festphasenmaterial können aufgrund unterschiedlicher pK_s-Werte und unterschiedlicher Löslichkeit der Analyten beim anschließenden Wa-

schen und der Elution vom SPE-Material (StrataX, Phenomenex) nicht alle Verbindungsklassen simultan angereichert werden. Für die dadurch notwendigen drei Extraktionen konnten jeweils sehr gute Wiederfindungsraten erzielt werden.

Es wurde bewusst auf weitere Aufreinigungsschritte der Extrakte verzichtet, da hierbei die unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der untersuchten Analyten bei jedem Aufreinigungsschritt zu Verlusten bei einzelnen Verbindungen/Verbindungsklassen führen. Die Trennung erfolgte mittels HPLC auf einer RP-Phase und die Analyten werden entweder im multiple reaction monitoring (MRM) Modus mit zwei charakteristischen Massenübergängen (TSQ-Quantum Ultra, Thermo Fisher Scientific; für Sulfonamide und Tetracycline) oder mit hochaufgelöster Massenspektrometrie (QExactive, Thermo Fisher Scientific; für Makrolide und sonstige) detektiert. Auf Grund der strukturellen Eigenschaften der Verbindungen erfolgte die Ionisierung der Analyten im positiven (+) Elektrospraymodus. Die Auswertung der Verbindungen wurde mittels Korrelation zu den jeweiligen internen Standards durchgeführt. Hierdurch wurden sowohl Unregelmäßigkeiten bei der Extraktion (Lösungsmittelverdunstung, Volumenfehler) als auch Probleme der Ionisierung („Matrixeffekt“) minimiert, um somit valide Ergebnisse zu erhalten.

Für die untersuchten Verbindungen liegen die Nachweisgrenzen bei 1 bis 6 ng/L für Sulfonamide, 6 bis 15 ng/L für Tetracycline und 0,1 bis 3 ng/L für Makrolide und sonstige Verbindungen. Jede der drei Bestimmungsmethoden wurde im Doppelansatz durchgeführt, die Ergebnisse der Doppelbestimmungen variieren auf Grund der geringen Standardabweichung der Methodik nur um wenige Prozent.

3 Ergebnisse der Analytik

Ergebnisse 2012

Bei der ersten Beprobung im Jahr 2012 konnte die aus den Daten der Behörden vorab abgeleitete hohe Stickstoffbelastung des Grundwassers bestätigt werden. Jede Probe führte Stickstoff in Konzentrationen, die entweder über dem EU-Schwellenwert für Nitrat (50 mg/L) oder für Ammonium (0,5 mg/L) lagen. Die Sauerstoffgehalte sowie die Redoxzustände der Grundwässer schwankten erheblich. In der Mehrzahl der Proben handelte es sich jedoch um sauerstoffarmes und reduziertes Grundwasser, vor allem in den Messstellen mit sandigem und/oder lehmigem Aufbau der ungesättigten Zone. In den neun Proben aus den Festgesteinsgrundwasserleitern dominierten dagegen oxidierte Milieus mit entsprechend hohen Nitratgehalten. Auch andere Inhaltsstoffe (Kalium, ortho-Phosphat) deuten auf die deutliche Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit durch die landwirtschaftliche Nutzung der Flächen im Zustrom der Messstellen hin.

Bei den 48 Grundwasserproben des Jahres 2012 wurden 20 der 23 Wirkstoffe in keiner Probe oberhalb der Nachweisgrenzen (Tab. 2) gefunden. Die drei nachgewiesenen Wirkstoffe verteilen sich auf vier Messstellen (also etwa 8 % der untersuchten Messstellen) in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen (Abb. 3). In Bayern und Sachsen gab es keine Funde.

Alle drei nachgewiesenen Einzelwirkstoffe gehören der Gruppe der Sulfonamide an (Sulfadiazin, Sulfadimidin und Sulfamethoxazol). Tetrazykline sowie alle anderen Wirkstoffe konnten im Grundwasser nicht nachgewiesen werden. Sulfadiazin und Sulfadimidin wurden in drei Proben mit einer maximalen Konzentration von 11 ng/L oberhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (1 bzw. 2 ng/L) gefunden (Tab. 3). Bei einer der drei Messstellen handelt es sich um einen karbonatisch geprägten Festgesteinsgrundwasserleiter.

Die im August 2012 entnommene Probe an der Messstelle im Kreis Borken enthielt den Wirkstoff Sulfamethoxazol (SMX) mit einer Konzentration von 230 ng/L, zugleich

enthielt die Probe Carbamazepin, jedoch nur in einer extrem geringen Konzentration (0,35 ng/L) knapp oberhalb der Nachweisgrenze (0,1 ng/L). Damit wurden die bereits 2008 und 2009 vom LANUV Nordrhein-Westfalen nachgewiesenen Konzentrationen von SMX an diesem Standort in der Größenordnung bestätigt. Andere Wirkstoffe wurden in der Probe nicht nachgewiesen.

Ergebnisse 2013

Die Wiederholungsbeprobung im Jahr 2013 bestätigte in hydrochemischer Hinsicht die 2012 gewonnenen Informationen zur allgemeinen Charakterisierung der Grundwasserbeschaffenheit. Insgesamt wurden 2013 aus den 48 Messstellen 52 Proben analysiert. Bei sieben der 48 Messstellen (15 %) gab es 2013 positive Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze. Bei drei dieser sieben Messstellen bestätigten sich die bereits 2012 nachgewiesenen Funde.

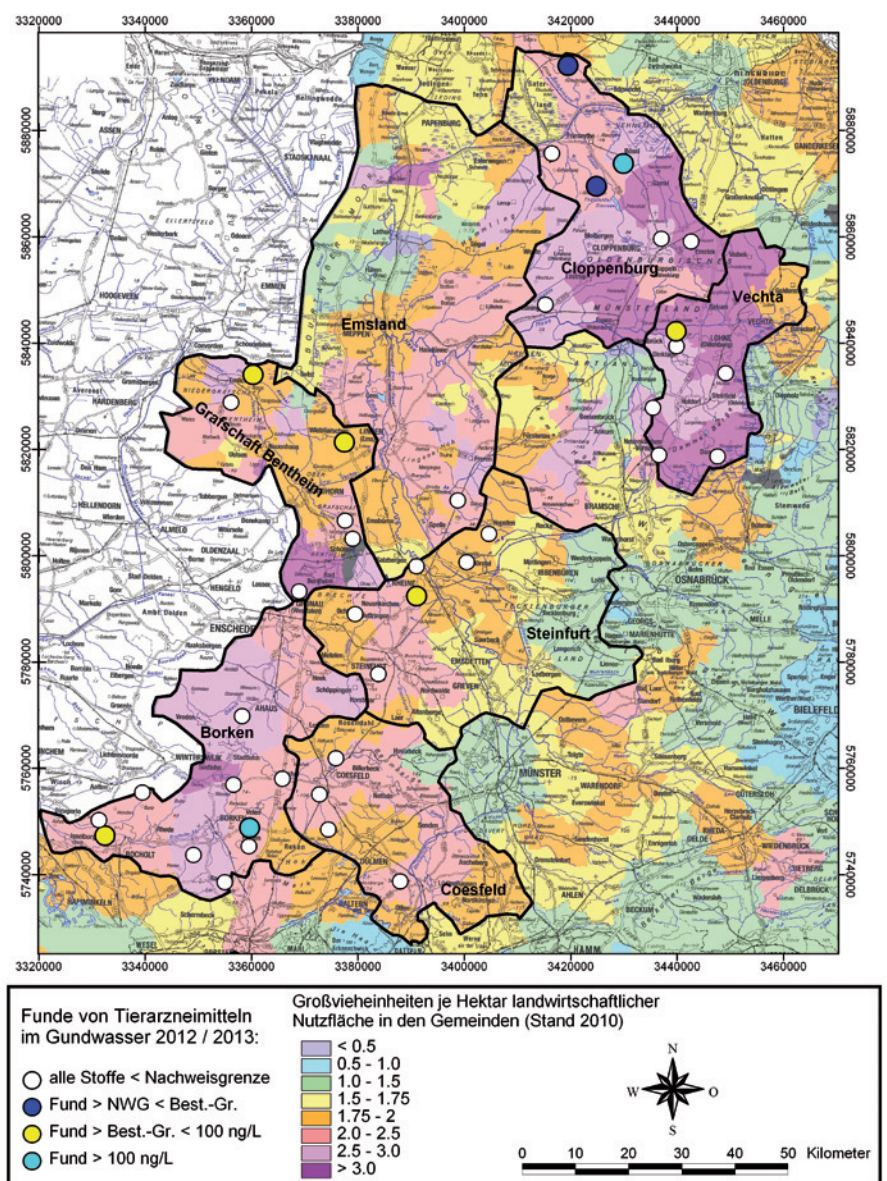


Abbildung 6

Regionale Verteilung der Messstellen mit Tierarzneimittel-Funden (TAM-Funde) in Niedersachsen und NRW 2012 und 2013

Regional distribution of sampling points where veterinary drugs were detected (TAM-Funde) in Lower Saxony and NRW 2012 and 2013

Von den insgesamt entnommenen 100 Grundwasserproben der Jahre 2012 und 2013 wurden inkl. der oben genannten Wiederholungsbeprobungen bei insgesamt 12 Grundwasserproben (12 %) Sulfonamide oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen.

Die Karte in Abbildung 6 zeigt die Lage der Messstellen und das Spektrum aller Analytikergebnisse aus den beiden Jahren 2012 und 2013. Bei allen farblich markierten Messstellen traten Funde auf. Die beiden Messstellen mit Funden deutlich oberhalb von 100 ng/L sind separat dargestellt. Direkte räumliche Zusammenhänge der Funde mit der gemeindlichen Viehbesatzdichte lassen sich nicht herstellen.

Tabelle 3 zeigt alle Einzelnachweise aus beiden Jahren sowie die Verweilzeiten des Sickerwassers an den neun Messstellen. In zwei der acht Messstellen in Niedersachsen wurde Sulfadimidin zwischen der Nachweis- und der Bestimmungsgrenze (< 3 ng/L) detektiert. Bei vier weiteren Messstellen (in Niedersachsen und NRW) lagen die Konzentrationen wie bereits 2012 sehr niedrig mit maximal 6 ng/L Sulfadimidin. Bei den übrigen beiden Messstellen jedoch wurde SMX in hohen Konzentrationen nachgewiesen: an der Messstelle im Kreis Borken wiederholt (vier Proben 2013 von März bis September) im Bereich bzw. oberhalb von 200 ng/L (maximal 228 ng/L) und bei einer Messstelle im Kreis Cloppenburg in Niedersachsen mit 138 ng/L im Mai bzw. 950 ng/L im September 2013. Das zur Kontrolle auf mögliche kommunale Abwassereinflüsse zeitgleich analysierte Antiepileptikum Carbamazepin (Humanarzneimittel) wurde nicht bzw. nur in sehr niedrigen Konzentrationen (< 1 ng/L) gefunden.

Insgesamt betrachtet können die Messstellen in drei Gruppen eingeteilt werden (Abb. 7):

- bei 39 Messstellen wurden keine Tierarzneimittel gefunden,
- bei sieben Messstellen wurden Sulfonamide (Sulfadiazin und Sulfadimidin) in sehr niedrigen und
- bei zwei Messstellen wurde Sulfamethoxazol in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen.

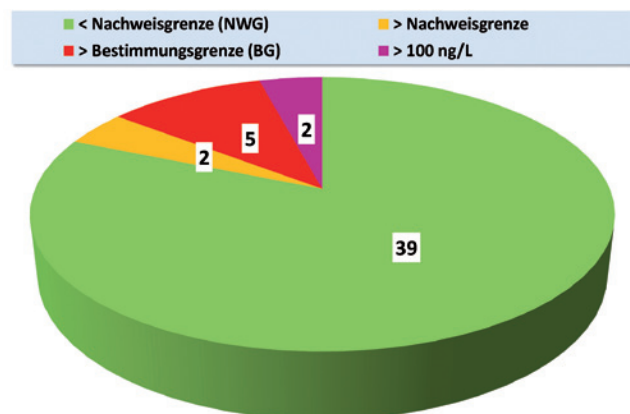


Abbildung 7

Messstellenbezogenes Ergebnis der Analytik auf Tierarzneimittel-Wirkstoffe 2012 und 2013

Result of analytics for veterinary drug agents referring to sampling points 2012 and 2013

Tabelle 3

Dokumentation der Konzentrationen aller Einzelfunde von Tierarzneimittel-Wirkstoffen in den Jahren 2012 und 2013 bei insgesamt neun Messstellen
Documentation of concentrations of all single findings of veterinary drug agents in 2012 and 2013 provided by a total of nine sampling points

Gemeinde	Land	Datum der Probenahme	Sulfadiazin ng/L	Sulfadimidin ng/L	Sulfamethoxazol ng/L	Verweilzeit n. DIN 19734 (Monate)
Nachweisgrenze (ng/L)			2	1	4	
Bestimmungsgrenze (ng/L)			4	3	10	
Bösel	NI	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	16
		27.05.2013	< 2	4	138	
		25.09.2013	< 2	< 3	950	
Markhausen	NI	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	12
		27.05.2013	< 2	< 3	< 4	
Lohe	NI	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	11
		27.05.2013	< 2	< 3	< 4	
Carum	NI	16.10.2012	10	< 1	< 4	8
		29.05.2013	< 2	5	< 4	
Kleinringerwösten	NI	16.10.2012	< 2	11	< 4	11
		27.05.2013	< 2	5	< 4	
Wietmarschen-Lohne	NI	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	14
		27.05.2013	< 2	6	< 4	
Sutrum	NRW	13.08.2012	4	< 1	< 4	n.b. (Kluft-GWL)
		20.07.2013	< 2	< 1	< 4	
Lowick	NRW	20.08.2012	< 2	< 1	< 4	25
		20.07.2013	4	< 3	< 4	
Nordick	NRW	17.08.2012	< 2	< 1	230	7
		19.03.2013	< 2	< 1	229	
		17.07.2013	< 2	< 1	227	
		13.08.2013	< 2	< 1	181	
		25.09.2013	< 2	< 1	164	

4 Interpretation der Ergebnisse

Die Nachweise von Sulfonamiden im Bereich der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen können nach dem derzeitigen Informationsstand nicht eindeutig bewertet werden. Hier sind Wiederholungsuntersuchungen über mehrere Jahre hinweg notwendig, um einen eindeutigen und hydrochemisch signifikanten Befund konstatieren zu können. Vermutet werden hier jedoch stoffspezifische Besonderheiten der beiden betroffenen Wirkstoffe. Von Sulfadimidin und Sulfadiazin ist bekannt, dass sie gut an Bodenpartikel sorbieren, von diesen aber auch periodisch wieder abgegeben werden können.

Der einmalig sehr hohe Wert von 950 ng/L, der in der nur drei Meter tiefen in Feinsanden verfilterten Messstelle nahe der Ortschaft Bösel gemessen wurde, muss durch Nachfolgemessungen überprüft werden. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Analytik der Begleitstoffe in den drei dieser Messstelle entnommenen Proben im Oktober 2012 sowie im Mai und September 2013 dokumentieren die hohe Grundwasserneubildungsrate. So treten Calcium- und Hydrogencarbonatgehalte mit wenigen mg/L in einem sehr niedrigen Bereich auf. Kalium dagegen liegt stark erhöht vor (z.B. 23 mg/L im Oktober 2012) und auch der hohe DOC-Gehalt (7,1 mg/L) zeigt eine Beeinflussung durch Wirtschaftsdünger. Das Grundwasser ist nahezu sauerstofffrei, hat jedoch stark erhöhte Nitratgehalte und besitzt dennoch sehr hohe Redoxpotenziale von > 500 mV. HEBERER et al. (2008) beschreiben zwar, dass Sulfamethoxazol unter anoxischen Bedingungen besser abgebaut wird, für die hier vorgefundenen Standortverhältnisse mit sehr niedrigen pH-Werten von 4,5 trifft das nicht zu. Als Folge der niedrigen pH-Werte sind die Aluminium-Gehalte stark erhöht. Verursacht werden die niedrigen pH-Werte durch den lithologischen Aufbau der altpleistozänen Feinsande, in denen wegen der lang anhaltenden Auswaschung seit dem Ende der Eiszeit keine oder nur noch sehr wenig puffernde, karbonatische Bestandteile im Korngerüst enthalten sind. Im Mittel der drei Beprobungen lag der pH-Wert bei 4,5 und damit in einem für Grundwasser sehr sauren Bereich. Dadurch erklären sich auch die stark erhöhten Aluminium-Gehalte. Sie lagen 2012 bei 1.400 µg/L und 2013 bei 840 bzw. 1.100 µg/L. Das sind gegenüber dem geogenen Hintergrund (283 µg/L für oberflächennahes Grundwasser in Norddeutschland, KUNKEL et al. 2004) deutlich erhöhte Gehalte. Sie stehen mit den niedrigen pH-Werten in Verbindung, da das an die Silikate (Feldspäte, Glimmer und Tonminerale) gebundene Aluminium nur dann im Wasser mobil ist.

Die erhöhten Aluminium-Gehalte können den mikrobiellen Abbau von Tierarzneimittel-Wirkstoffen behindern oder unterbinden. Liegen die pH-Werte in der ungesättigten Zone unterhalb von 6,0, befindet sich das normalerweise nicht bioverfügbare Aluminium zunehmend in Form des sogenannten „freien“ Aluminiums. In dieser Bindungsform kann es dann auf Bodenbakterien toxisch wirken (PINA & CERVANTES 1996). Bei einem pH-Wert von 4,5 im Grundwasser kann angenommen werden, dass in der ungesättigten Zone ähnlich saure Verhältnisse vorherrschen. Die daraus resultierenden hohen Aluminium-Konzentrationen im Sicker- und Grundwasser sowie ihre möglichen toxischen Wirkungen könnten eine der Ursachen für die hohen SMX-Konzentrationen sein.

An der Messstelle in Nordick im Kreis Borken jedoch ist die Befundlage nach inzwischen sieben gleichbleibend hohen Nachweisen von SMX über einen Zeitraum von sechs Jahren eindeutig. Der Standort zeichnet sich durch einige Besonderheiten aus, die eine Übertragung auf naturräumlich vergleichbare Standorte in Deutschland erschweren. Die durch Rinderhaltung geprägte Viehbesatzdichte liegt mit 2,3 GVE/ha LF (Großvieheinheiten/Hektar landwirtschaftlich genutzte Fläche) mehr als doppelt so hoch wie im Bundesdurchschnitt. Zudem besteht im unmittelbaren Zustrom zur Messstelle eine Bewässerungsanlage, welche die hier bereits sehr hohe natürliche Grundwasserneubildungsrate – 436 mm/a, das sind mehr als doppelt so viel wie der Bundesdurchschnitt – vermutlich deutlich erhöht. Das mit der Gülle belastete Sickerwasser könnte somit von den landwirtschaftlich genutzten Flächen, die in den vergangenen drei Jahren vor allem mit Rindergülle und Biogasgärresten beaufschlagt wurde, noch deutlich rascher ins Grundwasser gelangen, als es sich aus den bekannten Untergrundparametern mit sieben Monaten abschätzen lässt. Das Bohrprofil bis zur Filtertiefe von 6 Meter unter Gelände zeigt ausschließlich Sande und Kiese unterschiedlicher Körnung der kretazischen „Halturner Sande“. Diese besitzen mit 0,04 bis 0,41 % C_{org} niedrige Gehalte an organischem Kohlenstoff (WISOTZKY 2011) und damit sehr geringe natürliche Sorptions- und Abbaupotenziale für SMX.

Eindeutig ist die Befundlage vor dem Hintergrund der Recherche im Hinblick auf die nachgewiesenen Wirkstoffsubstanzen, da Sulfonamide bisher die am häufigsten im Grundwasser analysierten Antibiotikawirkstoffe weltweit sind und auch in den Zielregionen eingesetzt werden.

Bei den sieben Messstellen mit Funden von Sulfonamiden (Sulfadimidin und Sulfadiazin) im niedrigen Konzentrationsbereich nahe der Bestimmungsgrenzen konnten keine standortbezogenen Auffälligkeiten festgestellt werden, die sie von den übrigen 39 Standorten ohne Funde signifikant unterscheiden.

Bei den beiden Messstellen mit hohen Funden hingegen deuten sich standortspezifische Eigenschaften des Untergrundes in der gesättigten und in der ungesättigten Zone an – vor allem geringe lithologisch bedingte Sorptionskapazitäten sowie eine gute Belüftung mit resultierenden hohen Redoxpotenzialen –, die den Eintrag der Wirkstoffe in das Grundwasser ermöglichen. An einem der beiden Standorte findet zudem eine landwirtschaftliche Beregnung statt, die lokal zu einer deutlich erhöhten Grundwasserneubildungsrate und damit zu deutlich kürzeren Sickerwasserweilzeiten führen kann.

5 Schlussfolgerungen

Vor dem Hintergrund des gewählten „worst-case“-Ansatzes konnte nachgewiesen werden, dass der Eintrag von Tierarzneimitteln in das oberflächennahe Grundwasser unter den naturräumlichen und hydrogeologischen Bedingungen in Deutschland nicht ubiquitär, aber bei ungünstigen Standortbedingungen im Einzelfall vorkommt. Dort kann der Eintrag deutlich ausgeprägt sein, allerdings mit hoher zeitlicher Variabilität. Jahreszeitliche Schwankungen werden vermutet, konnten bisher jedoch nicht erfasst werden. Defizite bestehen bei präzisen Informationen zu den eingesetzten Wirkstoffen und bei Daten zu den Verbrauchsmengen. Bisher wurde kein relevanter Fortschritt durch die in Entstehung befindlichen Datenbanken

(nach DIMDI-Verordnung) erreicht. Unzureichend ist hier zusätzlich die räumliche Auflösung, da z.B. kein Gemeindebezug herstellbar ist.

Unter der Annahme, dass die im Grundwasser untersuchten Wirkstoffe auch tatsächlich mit der Gülle auf die landwirtschaftlich genutzten Böden gelangten und in keiner der Messstellen Tetracykline, Enrofloxazin, Lincomycin, Tilmicosin, Tulathromycin und Erythromycin in Konzentrationen über den niedrigen Nachweisgrenzen gefunden wurden, zeigt, dass die Böden in diesen Regionen mit sehr hoher Viehbesatzdichte über gute Sorptions- und Abbaupotenziale für Tierarzneimittel verfügen. Eine eindeutige Interpretation der Ursachen und Gründe sowie der Faktoren und Mechanismen, die zu Einträgen der mobilen Sulfonamide in hohen und geringen Konzentrationen in das Grundwasser führen, konnte anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht sicher erfolgen.

Auch wenn bislang eine konkrete Gefahr (etwa für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt) aus den bisherigen Funden nicht wissenschaftlich hinreichend abzuleiten ist, sollten schon aus Vorsorgegründen Tierarzneimittel nicht ins Grundwasser gelangen. Das Umweltbundesamt empfiehlt daher – analog zum Vorgehen bei Pflanzenschutzmitteln – auch für Tierarzneimittel einen Grenzwert von 100 ng/L für Grundwasser fest zu legen. Damit wäre eine Rechtsgrundlage geschaffen, auf Grundlage derer im Bedarfsfall adäquate Maßnahmen ergriffen werden könnten. Um eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit aber auch der Boden- und Gewässerökosysteme zuverlässig ableiten zu können, fehlen weitergehende Erkenntnisse über die komplexen Wirkungszusammenhänge. Zukünftige Untersuchungen sollen daher versuchen, bestehende Wissenslücken weiter zu schließen.

6 Zusammenfassung

In vier Bundesländern wurden zur Untersuchung von Tierarzneimittel-Wirkstoffen im Grundwasser 48 Grundwassermessstellen ausgewählt. Die Auswahl erfolgte als "worst-case"-Ansatz: hohe Viehbesatzdichte, intensive Ausbringung von Wirtschaftsdünger, sorptionsschwache und gut belüftete Böden, hohe Stickstoffgehalte, geringer Flurabstand sowie hohe Neubildungsraten des Grundwassers und kurze Verweilzeiten des Sickerwassers im Untergrund. Die Auswahl der zu untersuchenden Tierarzneimittel erfolgte auf Basis einer Literaturstudie. Im Ergebnis wurden 23 Tierarzneimittel-Wirkstoffe und Carbamazepin als Tracer für Humanarzneimittel ausgewählt. Allen 48 Messstellen wurden 2012 und 2013 mindestens zweimal Proben entnommen. Bei 39 Messstellen wurden keine Wirkstoffe gefunden. Bei sieben Messstellen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen wurden Einzelwirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonamide in sehr niedrigen und bei zwei Messstellen in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen.

Die durchgeführte Literaturrecherche (UBA 2014a) zu bisher im Grundwasser nachgewiesenen Wirkstoffen zeigt die meisten Befunde für Sulfonamide, die auch in den Zielregionen breit eingesetzt werden. Ein Defizit besteht bei präzisen Informationen zu den eingesetzten Wirkstoffen selber, bei Daten zu den Verbrauchsmengen und vor allem in der räumlichen Auflösung. Hier wurde bislang kein relevanter Fortschritt durch die in Entstehung befindlichen Datenbanken in Deutschland erreicht.

Vor dem Hintergrund des "worst-case"-Ansatzes zeigt sich, dass eine Wiederfindung von Tierarzneimitteln im oberflächennahen Grundwasser unter den naturräumlichen und hydrogeologischen Bedingungen in Deutschland nicht ubiquitär gegeben ist. Bei besonders ungünstigen Standortbedingungen hingegen wurden in Einzelfällen Nachweise der Stoffe in teilweise sehr deutlicher Ausprägung festgestellt.

Summary

In four German federal states, 48 groundwater sampling sites were selected for analysing veterinary drug agents in the groundwater. The selection was implemented on the basis of a "worst case"-approach: high livestock density, intense manure application, well-aerated soils with poor sorption capacity, high nitrogen content, low depth to water table, high groundwater recharge and short subsoil dwell times of seepage water. The selection of the 23 veterinary drugs was implemented on the basis of a literature study. In addition, carbamazepine was chosen as a tracer for human pharmaceuticals.

In each of the 48 sampling wells, at least 2 samples were taken in 2012 and 2013. In 39 sampling sites, no active substances were found. In seven groundwater sampling points in Lower Saxony and North Rhine-Westphalia, single substances of the group of sulfonamides were detected in very low, and at two points in very high concentrations.

Sulfonamides belong to the group of pharmaceuticals most frequently detected in groundwater (UBA 2014 a). Sulfonamides are also widely applied in the areas of study. However, there is a lack of precise information on the type of active substances used, the amounts administered and the spatial resolution. In this respect, no relevant progress has been achieved up to now by emerging databases in Germany.

The results of this study show that the input of veterinary drugs into near-surface groundwater is not ubiquitous in Germany. In individual cases, however, veterinary drugs could be detected in substantial quantities under highly unfavourable site conditions.

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 3711 23 225 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Danksagung

Die Autoren danken den KollegInnen Dr. Simone Lehmann, Dr. Arne Hein, Dr. Ines Rönnefahrt und Dr. Rüdiger Wolter aus dem Umweltbundesamt für ihre Mitarbeit und den unbekannten Gutachtern für die Verbesserungsvorschläge.

Anschriften der Verfasser:

Dr. S. Hannappel
HYDOR Consult GmbH
Am Borsigturm 40, 13507 Berlin
hannappel@hydor.de

Dr. J. Groeneweg
Institut für Bio- und Geowissenschaften, IBG-3 Agrosphäre
Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich

Dr. S. Zühlke
Institut für Umweltforschung (INFU),
Technische Universität Dortmund
44221 Dortmund

Dipl. Geogr. F. Balzer
Dr. D. Schulz
Umweltbundesamt
Fachgebiet: I 3.6 Ländliche Entwicklung und Landwirtschaft
Wörlitzer Platz 1, 06844-Dessau-Roßlau

Literaturverzeichnis

- BARTELT-HUNT, D.S. SNOW, T. DAMON-POWELL & D. MIESBACH (2011): Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. – *Journal of Contaminant Hydrology* 123, 94–103
- BÄURLE, H. & C. TAMÁSY (2012): Regionale Konzentrationen der Nutztierhaltung in Deutschland. – *Mitteilungen Heft 79*, Institut für Strukturforschung und Planung in agrarischen Intensivgebieten (ISPA), Universität Vechta
- BLAC (2003): Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse. – Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK), Hrsg. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit, 19./20. November, Hamburg
- BLAIR, B.D., J.P. CRAGO, C.K. HEDMAN & R.D. KLAPER (2013): Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. – *Chemosphere* 93, 2116–2123
- BVL (2013): www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/05_Tierarzneimittel/2013/2013_11_11_pi_Abgabemengen.html; Stand: Juni 2014
- BOXALL, A.B.A., L.A. FOGG, P. KAY, P.A. BLACKWELL, E.J. PEMBERTON & A. CRAWFORD (2004): Veterinary medicines in the environment. – *Rev. Env. Contamination Toxicology* 182, 1–91
- BU, Q., B. WANG, J. HUANG, S. DENG & G.YU (2013): Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review. – *Journal of Hazardous Materials* 262, 189–211
- ESCHENBACH, W. & R. WELL (2013): Predicting the denitrification capacity of sandy aquifers from shorter-term incubation experiments and sediment properties. – *Biogeosciences* 10, 1013–1035; DOI: 10.5194/bg-10-1013-2013
- HAMSCHER, G. & S. MOHRING (2012): Tierarzneimittel in Böden und in der aquatischen Umwelt. – *Chemie Ingenieur Technik* 84 (7), 1052–1061
- HAMSCHER, G., H.T. PAWELZICK, H. HÖPER & H. NAU (2004): Antibiotics in Soil: Routes of Entry, Environmental Concentrations, Fate and Possible Effects. – In: Kümmerer, K. (Ed.): *Pharmaceuticals in the Environment*. – Springer-Verlag, Berlin, 139–147
- HAMSCHER, G., H.T. PAWELZICK, H. HÖPER & H. NAU (2005): Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. – *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (4), 861–868
- HANKE, I., H. SINGER, C. MC ARDELL, M. BRENNWALD, D. TRABER, R. MURALT, T. HEROLD, R. OECHSLIN & R. KIPFER (2007): Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser. – *GWA* 3, 3–12
- HEBERER, T., G. MASSMANN, B. FANCK, T. TAUTE & U. DÜNNBIER (2008): Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. – *Chemosphere* 73, 451–460
- HEBERER, Th., S. ZÜHLKE & B. FANCK (2004): Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt. – *LaborPraxis* 28 (3), 16–21
- HEMBROCK-HEGER, A., M. NIEßNER & R. REUPERT (2011): Tierarzneimittel in landwirtschaftlich genutzten Böden und oberflächennahem Grundwasser in NW. – *Bodenschutz* 4, 100–104
- HIRSCH, R., T. TERNES, K. HABERER & K.I. KRATZ (1999): Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. – *Science Total Environment* 225 (1–2), 109–118
- HÖPER, H., J. KUES, H. NAU & G. HAMSCHER (2002): Eintrag und Verbleib von Tierarzneimittelwirkstoffen in Böden. – *Bodenschutz* 4, 141–148
- JECHALKE, S., H. HEUER & K. SMALLA (2013): Antibiotikaresistenzgene im Ackerboden. – *BIOspectrum* 19, 243–245
- KAY, P., P.A. BLACKWELL & A.B.A. BOXALL (2004): Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soils. – *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1136–1144
- KERN, K. (2011): Die Apotheke im Gewässer. – *Zeitschrift für Umweltrecht* 22 (1), 9–15
- KREUZIG, R., S. HÖLTGE, J. HEISE, M. KOLB, N. BERENZEN, T. HAHN, S. JERGENTZ, J. WOGGRAM & R. SCHULZ (2007): Untersuchungen zum Abflussverhalten von Veterinärpharmaka bei Ausbringung von Gülle auf Ackerland und Weide. – *Runoff-Projekt*, UBA-FB 001016, Hrsg. Umweltbundesamt, Dessau
- KROGH, K.A., M.C. HAVSLAND, J. OLSEN, M. HANSEN, J. KJÆR, P. OLSEN, S.A. BAK, A. BRANDT, B.H. HALLING-SØRENSEN & E. BJÖRKLUND (2012): Environmental fate, occurrence and toxicity of the anti-parasitic pharmaceutical toltrazuril. – *Poster SETAC*, Berlin, 20.–24.5.2012
- KÜMMERER, K. (2004): *Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks*. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
- KUNKEL, R., H.-J. VOIGT, F. WENDLAND & S. HANNAPPEL (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – *FZ Jülich*, Reihe Umwelt Bd. 47
- LAVES (2011): Bericht über den Antibiotikaeinsatz in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung in Niedersachsen; www.ml.niedersachsen.de/download/62481
- LANUV (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie. Fachbericht 2. – Hrsg. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen; www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe2/fabe2.pdf

- LANUV (2011): Abschlussbericht: Evaluierung des Antibiotikaeinsatzes in der Hähnchenhaltung. – Hrsg. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen
- LFU (2008): Austrag von Tierarzneimitteln aus Wirtschaftsdünger in Sickerwasser, Grundwasser und oberirdische Gewässer. – Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt; www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/tierarzneimittel_im_sickerwasser/doc/abschlussbericht.pdf
- LOOS, R., G. LOCORNO, C. COMERO, S. CONTINI, D. SCHWESIG & F. WERRES (2010): Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. – *Water Res.* 44, 4115–4126
- MASSMANN, G., U. DÜNNBIER, T. HEBERER, A. PEKDEGER, D. RICHTER, J. SÜLTENFUß & Y. TOSAKI (2009): Hydrodynamische und hydrochemische Aspekte der anthropogen und natürlich induzierten Uferfiltration am Beispiel von Berlin/Brandenburg. – *Grundwasser* 14, 163–177
- MÄURER, D., F. WISOTZKY & N. BECKER (2009): Ausbau und Nutzung einer tiefen Multilevel-Messstelle am Niederrhein. – *Wasser & Abfall* 7–8, 10–15
- MÜLLER, B., M. ZIPPEL, T. SCHEYTT, S. HANNAPPEL, K. DUSCHER & J. KLEIN-GOEDICKE (2010): A New Approach to Calculate EMEA's Predicted Environmental Concentration for Human Pharmaceuticals in Groundwater at Bank Filtration Sites. – *Water Air Soil Pollut.* 217 (1–4), 67–82
- PINA, R.G. & C. CERVANTES (1996): Microbial interactions with aluminium. – *BioMetals* 9, Mini-Review, 311–316
- RATSAK, C., B. GUHL, S. ZÜHLKE & T. DELSCHEN (2013): Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus Nordrhein-Westfalen. – *Environmental Sciences Europe*, 25:7; DOI: 10.1186/2190-4715-25-7
- SATTELBERGER, R., O. GANS & E. MARTINEZ (2005) Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Boden. – Umweltbundesamt GmbH, Bericht BE-272, Wien
- STUART, M., D. LAPWORTH, E. CRANE & A. HART (2011): Review of risk potential emerging contaminants in UK groundwater; http://nora.nerc.ac.uk/16560/1/Emerging_Contaminants_risk_NORA_Version.pdf
- UBA (2014a): Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte. – FuE-Bericht (FKZ 3711 23 225) im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin/Dessau, UBA-FB 001897; www.umweltbundesamt.de/publikationen/antibiotika-antiparasitika-im-grundwasser-unter
- UBA (2014b): Arzneimittel in der Umwelt – vermeiden, reduzieren, überwachen. – Hintergrundpapier für die Presse, Dessau-Rosslau; www.umweltbundesamt.de/publikationen/arzneimittel-in-der-umwelt-vermeiden-reduzieren
- WEIß, K., W. SCHÜSSLER & M. PORZELT (2007): Auswaschung von Sulfadimidin, Enrofloxacin und Flubendazol in das Sickerwasser. – In: Tierarzneimittel in der Umwelt. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 58, Bayerisches Landesamt für Umwelt, ISBN 978-3-8356-3135-9
- WISOTZKY, F. (2011): Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 449 S.
- ZIPPEL, M., T. SCHEYTT, S. HANNAPPEL, K. DUSCHER & B. MÜLLER (2010): Mathematische Simulation des Eintrages von Arzneimitteln aus Oberflächengewässern in das Grundwasser durch Uferfiltration. – Hrsg. Umweltbundesamt, Förderkennzeichen 3707 64 400, UBA-FB 001294